

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077864

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/285

C23C 16/34

(21)Application number : 2001-265243

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 03.09.2001

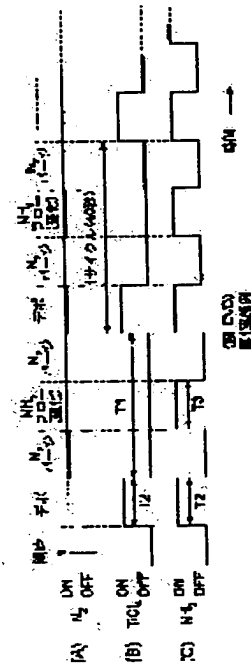
(72)Inventor : HASEGAWA TOSHIO

(54) FILM-FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming method of a metal nitride film, where the concentration of chlorine is low, resistivity is small and generation of cracks can be restrained.

SOLUTION: In this film-forming method wherein the metal nitride film is formed on a surface of a member W to be treated, whose temperature is comparatively low, in a treatment vessel 12 which can be evacuated, metal source gas is supplied intermittently, while inert gas is supplied continuously, reduction gas containing nitrogen is supplied simultaneously with the supply of the metal source gas, and the reduction gas containing nitrogen is also supplied by term shorter than the intermitted term, during the intermitted term of the metal source gas. As a result, the metal nitride film is deposited, where the concentration of chlorine is low, the resistivity is small, the generation of cracks can be restrained, and abnormal growth of the film, is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. The membrane formation approach characterized by supplying said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas while supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas.

[Claim 2] The membrane formation approach characterized by supplying metal source gas intermittently in the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction, supplying inert gas and nitrogen content reducing gas continuously.

[Claim 3] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas in a period shorter than these days of supply at the days of supply of said metal source gas, supplying inert gas continuously The membrane formation approach characterized by supplying said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 4] The membrane formation approach according to claim 1 characterized by supplying other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas rather than said nitrogen content reducing gas when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 5] The membrane formation approach according to claim 1 characterized by supplying a plasma assist gas to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and standing the plasma when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 6] The membrane formation approach according to claim 5 characterized by supplying reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas.

[Claim 7] The membrane formation approach according to claim 2 characterized by supplying other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 8] The membrane formation approach according to claim 2 characterized by supplying a plasma assist gas and standing the plasma in a period shorter than between this intestinal stasis between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 9] The membrane formation approach according to claim 8 characterized by supplying reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas.

[Claim 10] The membrane formation approach according to claim 3 characterized by supplying other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas rather than said nitrogen content reducing gas when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 11] The membrane formation approach according to claim 3 characterized by supplying a plasma assist gas to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and standing the plasma when

supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas.

[Claim 12] The membrane formation approach according to claim 11 characterized by supplying reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas.

[Claim 13] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by empty length Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. The membrane formation approach characterized by supplying other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas while supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas.

[Claim 14] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, supplying inert gas continuously, in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas And the membrane formation approach characterized by supplying a plasma assist gas and standing the plasma so that the days of supply of the following metal source gas which follows may be followed.

[Claim 15] The membrane formation approach according to claim 14 characterized by supplying reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas.

[Claim 16] Said metal source gas is TiCl_4 . It is gas and said nitrogen content reducing gas is NH_3 . The membrane formation approach according to claim 1 to 15 characterized by being gas.

[Claim 17] Said inert gas is N_2 . The membrane formation approach according to claim 1 to 16 characterized by being gas.

[Claim 18] Said inert gas is the membrane formation approach according to claim 1 to 16 characterized by being Ar gas.

[Claim 19] Nitrogen content reducing gas besides the above is the membrane formation approach given in either of claims 4, 7, 10, and 13 characterized by being gas chosen from the group which consists of a hydrazine, monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation approach of making metal nitrides, such as TiN (titanium nitride) film, depositing on the front face of processed objects, such as a semi-conductor wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is important, in order that it may be in the inclination which makes circuitry multilayer-interconnection structure according to the request of the latest densification and high integration and embedding techniques, such as a beer hall which is the connection of the contact hole, lower layer aluminum wiring, and the upper aluminum wiring which are the connection of a lower layer device and the upper aluminum wiring, may generally aim at both electric connection in this case, if it is in a semiconductor device.

[0003] Although aluminum and a tungsten are generally used for embedding, such as a contact hole and a beer hall, since the diffusion layer formed into silicon in response to the attack by the fluorine in these boundary parts will be destroyed or adhesion with the upper layer will deteriorate if these embedding metals are directly formed on a lower layer silicon layer or aluminum wiring, in the current semiconductor device with which power-saving and high-speed operation are demanded, it is not desirable.

[0004] Then, in order to prevent the above-mentioned phenomenon, before embedding a contact hole, SURUHORI, etc. with a tungsten, it continues throughout a wafer front face including the front face in a hole, and the barrier metal layer is formed thinly, and embedding a hole with a tungsten from on this is performed. As an ingredient of this barrier layer, it is common to use the two-layer structure of Ti/TiN (titanium nitride) and TiN film monolayer structure. As this related technique, they are JP, 6-89873, A, JP, 10-106974, A, and Decomposition, for example. Property of Methylhydrazine with Titanium Nitridation at Low Temperature (P. 934-938, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 No. 3, March 1995) etc.

[0005] if for example, the TiN film is explained taking the case of the case where it forms independently -- as membrane formation gas -- for example, TiCl₄ Gas and NH₃ the inside of the processing container by which vacuum suction is carried out in this using gas -- time amount predetermined to coincidence -- it introduces continuously and the TiN film is deposited on a wafer front face with Heat CVD (Chemical Vapor Deposition) at predetermined process temperature. And it is TiCl₄ within the same processing container after formation of the TiN film. Gas is NH₃ without passing. So-called NH₃ to which only predetermined time amount passes only gas He performs the postflow of gas and is trying to eliminate Cl element which remains in the TiN film. The reason for performing this postflow is that resistivity will increase or membranous corrosion will occur if Cl element exists in the film.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in order to prevent line breadth and thickness becoming smaller and giving a heat damage to each membrane type to which the process temperature at the time of membrane formation of the above-mentioned TiN film exists in this lower layer for this reason by detailed-izing and high integration of a semiconductor integrated circuit, it is desirable to set it as the lowest possible temperature. then -- if it is in the former -- about 560 degrees C -- although the TiN film was comparatively formed by the pyrosphere, if it is in recently -- about 450 degrees C -- it came to form membranes comparatively in a low-temperature region.

[0007] Although Cl element which remains in the film was fully able to be eliminated and this part was able to be nitrided when the postflow of ammonia was performed by the pyrosphere as mentioned above. However, when the TiN film was formed in a low-temperature region, a nitrogen element was not fully permuted by the part of Cl element the concentration of Cl element which remains in the film not only becomes high, but eliminated even if it performed the postflow of ammonia, but the inclination which an opening produces on atomic level was suited. And the presentation of the film itself became coarse by this opening, by becoming or exposing a wafer to such an opening into atmospheric air that it is easy to generate a crack, the oxygen in atmospheric air and the oxygen in moisture entered, and there was a problem of making the resistivity (specific resistance) of the film itself increase. Furthermore, when forming the TiN film in a low-temperature region which was mentioned above, it is a powder-like compound, for example, TiNCl_x, in the TiN film. It generated and there was also a problem that the film will carry out abnormality growth. This invention is originated paying attention to the above troubles that this should be solved effectively. The level of chlorine is low, and resistivity's is small, and the purpose of this invention has it in offering the membrane formation approach of the metal nitride which can also control generating of a crack.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 1 was made possible by vacuum suction Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. While supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, it is the membrane formation approach characterized by supplying said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas. Thereby, the level of chlorine is low, and resistivity's is small, and it becomes possible to make the metal nitride by which generating of a crack was also controlled and which membranous abnormality growth moreover does not have, either deposit of it.

[0009] Invention specified to claim 2 is the membrane formation approach characterized by supplying metal source gas intermittently in the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container made possible by vacuum suction, supplying inert gas and nitrogen content reducing gas continuously. In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 3 was made possible by vacuum suction While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas in a period shorter than these days of supply at the days of supply of said metal source gas, supplying inert gas continuously It is the membrane formation approach characterized by supplying said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas.

[0010] For example, when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 4, you may make it supply other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas rather than said nitrogen content reducing gas. Moreover, when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 5, a plasma assist gas is supplied to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and you may make it stand the plasma. Moreover, you may make it supply reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas so that it may specify to claim 6. Moreover, you may make it supply other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 7.

[0011] Moreover, a plasma assist gas is supplied and you may make it stand the plasma in a period shorter than between this intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 8. Moreover, you may make it supply reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas so that it may specify to claim 9. Moreover, when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 10, you may make it supply other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas rather than said nitrogen content reducing gas. Moreover,

when supplying said nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of said metal source gas so that it may specify to claim 11, a plasma assist gas is supplied to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and you may make it stand the plasma.

[0012] Moreover, you may make it supply reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas so that it may specify to claim 12. In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 13 was made possible by empty length Metal source gas is supplied intermittently, supplying inert gas continuously. While supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, it is the membrane formation approach characterized by supplying other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than said nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas. In the membrane formation approach which forms a metal nitride in the front face of the processed object comparatively made by low temperature within the processing container with which invention specified to claim 14 was made possible by vacuum suction While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, supplying inert gas continuously, in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of said metal source gas And as the days of supply of the following metal source gas which follows are followed, it is the membrane formation approach characterized by supplying a plasma assist gas and standing the plasma. Moreover, you may make it supply reducing gas to supply and coincidence of said plasma assist gas so that it may specify to claim 15.

[0013] Moreover, as specified, for example to claim 16, said metal source gas is $TiCl_4$ gas, and said nitrogen content reducing gas is NH_3 . It is gas. Moreover, said inert gas is N_2 so that it may specify, for example to claim 17. It is gas. Moreover, as specified, for example to claim 18, said inert gas is Ar gas. Moreover, as specified, for example to claim 19, nitrogen content reducing gas besides the above is gas chosen from the group which consists of a hydrazine, monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Below, one example of the membrane formation approach concerning this invention is explained in full detail based on an accompanying drawing. The cross-section block diagram showing the processor which enforces the membrane formation approach which drawing 1 requires for this invention, and drawing 2 are drawings showing the timing of supply of the various gas of the 1st example of this invention approach. Here, the TiN film is explained taking the case of the case where membranes are formed, as a metal nitride, using plasma-CVD membrane formation equipment as a processor.

[0015] The plasma-CVD membrane formation equipment 10 as this processor has the processing container 12 fabricated in the shape of a cylinder object with nickel or a nickel alloy so that it may illustrate. The shower head section 16 which has many blow-off-gas holes (passage) 14A and 14B is formed in the inferior surface of tongue, and, thereby, for example, membrane formation gas etc. can be introduced now into the head-lining section of this processing container 12 to the processing space S in the processing container 12 as raw gas. While a separation partition is carried out, each above-mentioned gas nozzles 14A and 14B are opened for free passage by two gas space 17A and 17B in each gas space 17A and 17B, respectively, and the inside of this shower head section 16 can mix two gas now for the first time in the processing space S. In addition, this gas supply gestalt is called a postmix.

[0016] This whole shower head section 16 is formed with conductors, such as nickel and a nickel alloy, and serves as the up electrode. As for the periphery side of the shower head section 16 which is besides a section electrode, and the upper part side, the whole is covered by the insulator 18 which consists of a quartz, an alumina (aluminum $2O_3$), etc., and through this insulator 18, the above-mentioned shower head section 16 is attached in the state of an insulation, and is being fixed to the processing container 12 side. In this case, between each joint of the above-mentioned shower head section 16, an insulator 18, and the processing container 12, the seal member 20 which consists of an O ring etc. intervenes, respectively, and the airtightness in the processing container 12 is maintained.

[0017] And RF generator 24 which generates the high-frequency voltage of 450kHz is connected through the matching circuit 22 and the open/close switch 23, and high-frequency voltage is impressed to this shower head section 16 at the shower head section 16 which is the above-mentioned up electrode if needed. In addition, the frequency of this high-frequency voltage is not limited to 450kHz, but may use other frequencies, for example, 13.56 etc.MHz etc. And the taking-out inlet port 26 for carrying out taking-

out close [of the wafer] is formed in the side attachment wall of this processing container 12, and a gate valve 28 is formed in this and it is made possible by closing motion. A load lock chamber, a transfer chamber, etc. which are not illustrated are connected to this gate valve 28.

[0018] Moreover, the exhaust port 30 is established in the pars basilaris ossis occipitalis of this processing container 12, the exhaust pipe 31 with which the vacuum pump which is not illustrated on the way was interposed in this exhaust port 30 is connected, and vacuum suction of the inside of the processing container 12 is made possible if needed. And in this processing container 12, in order to lay the semiconductor wafer W as a processed object, the installation base 34 which stood up through the stanchion 32 from that pars basilaris ossis occipitalis is formed. This installation base 34 serves as the lower electrode, and can stand [high-frequency voltage] the plasma now to the processing space S between the installation base 34 which is this lower electrode, and the shower head section 16 which is the above-mentioned up electrode. This installation base 34 consists of ceramics, such as AlN, the whole arranges [this interior] it to a pattern configuration predetermined in the heating heater 36 which consists of resistors, such as a molybdenum line, and, specifically, it is embedded. The heater power source 38 is connected to this heating heater 36 through wiring 37, and power is supplied to the above-mentioned heating heater 36 if needed. Furthermore, in the interior of this installation base 34, in the molybdenum line etc., the body 40 of an electrode which becomes mesh-like (reticulated) by ***** covers field inboard throughout abbreviation, and is embedded. And this body 40 of an electrode is grounded through wiring 42. In addition, you may make it impress high-frequency voltage to this body 40 of an electrode as bias voltage.

[0019] And it penetrates in this vertical direction and two or more pin holes 44 are formed in the above-mentioned installation base 34, for example, the product made from the quartz with which the lower limit was connected with each pin hole 44 common to the connection ring 46 pushes up, and the pin 48 is held in the state of loosely fitting. and the above-mentioned connection ring 46 -- a container pars basilaris ossis occipitalis -- penetrating -- the upper and lower sides -- it connects with the upper limit of the frequent appearance rod 50 prepared movable, and the lower limit of this frequent appearance rod 50 is connected to the air cylinder 52. Thereby, each above-mentioned push raising pin 48 is made to appear upwards frequently from the upper limit of each pin hole 44 at the time of delivery of Wafer W. Moreover, the bellows 54 made possible by telescopic motion is interposed in the penetration section to the container pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned frequent appearance rod 50, and it can go up and down, the above-mentioned frequent appearance rod 50 maintaining the airtightness in the processing container 12.

[0020] And the focal ring 56 for making the processing space S concentrate the plasma on the periphery section of this installation base 34 that is a lower electrode is formed. Moreover, gas piping 58A and 58B is connected to the head-lining section of the above-mentioned shower head section 16, respectively so that it may be open for free passage to each above-mentioned gas space 17A and 17B. From one gas piping 58B, it is N₂ which is inert gas. TiCl₄ which is gas or Ar gas metallurgy group source gas Gas can be supplied now with carrier gas (for example, N₂ gas). Moreover, from gas piping 58A of another side, it is NH₃ which is nitrogen content reducing gas. H₂ which is gas, Ar gas which is plasma assistance, and reducing gas Gas and the above NH₃ MMH (monomethylhydrazine) which is one of the nitrogen-content reducing gas of other with reducing power more powerful than gas can be supplied now.

[0021] Here, although the above-mentioned explanation has indicated all the gas used in the example mentioned later, each above-mentioned gas is not altogether used in one membrane formation process, but only required gas is supplied according to each example mentioned later. Therefore, supply and supply interruption can perform each above-mentioned gas according to an individual alternatively if needed, respectively as a matter of course, and control of flow is also made possible according to the individual. Moreover, although RF generator 24 which generates the plasma here is formed, membrane formation processing by the mere heat CVD may be performed without using the plasma depending on an example, and the membrane formation equipment for example, by lamp heating may perform membrane formation processing by such heat CVD.

[0022] First, the 1st example of the membrane formation approach is explained with reference to drawing 2 . The TiN film is made to deposit with Heat CVD here without using the plasma. At this 1st example, it is N₂ as inert gas. Gas (refer to drawing 2 (A)) is used, and it is TiCl₄ as metal source gas. Gas (refer to drawing 2 (B)) is used, and it is NH₃ as nitrogen content reducing gas. Gas (refer to drawing 2 (C)) is used.

Each above-mentioned gas is supplied in the shape of a pulse in time, as shown in drawing 2. Namely, N₂ which is inert gas TiCl₄ which is metal source gas, supplying gas continuously NH₃ which gas is supplied intermittently and is nitrogen content reducing gas. While supplying gas to supply and coincidence of the above-mentioned metal source gas, he is trying to supply the above-mentioned nitrogen content reducing gas in a period shorter than between this intestinal stasis also between the intestinal stasis of the above-mentioned metal source gas. "ON" in drawing 2 shows the supply condition of gas, "OFF" shows the supply interruption condition of gas and this point is the same here also in drawing showing the timing of subsequent gas supply.

[0023] Thus, it is N₂ where vacuum suction of the inside of the processing container 12 is carried out. Gas is TiCl₄. Gas is a sink and NH₃ intermittently. Gas is TiCl₄. Gas, coincidence, and TiCl₄ It is passing once in the period shorter than this also between [T1] the intestinal stasis of gas. thereby — depository (deposition of TiN film) → N₂ Purge → NH₃ Flow (nitriding of TiN film) → N₂ Purge → NH₃ Flow → ** — only a count [process / to say] as occasion demands is performed repeatedly. The TiN film accumulates at the time of the above-mentioned depository, and it is NH₃. When it is a flow, the residual chlorine in the TiN film falls out, and is nitrided. Here, it is TiCl₄. It is TiCl₄ to the degree from the time of carrying out supply initiation of the gas to a certain timing. The die length of the time of starting supply is defined as 1 cycle. In this example, the die length of 1 cycle is about abbreviation 40 second, and, of course, this die length of 1 cycle is within the limits of about 10 – 60 seconds in fact [it is not limited and].

[0024] Moreover, TiCl₄ Gas and NH₃ The days of supply T2 of the coincidence of gas are about 10 seconds and NH₃. Independent days-of-supply T3 of gas is about 10 seconds, and this days-of-supply T3 is TiCl₄. It is located in the center of abbreviation between [T1] the intestinal stasis of gas. Process temperature is about temperature comparatively lower than 580 degrees C which is the conventional membrane formation temperature, for example, 450 degrees C, here. A quantity of gas flow is N₂. Gas is 500sccm extent and TiCl₄. Gas is 30sccm extent and NH₃. Gas is 30sccm extent. Thus, by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently, in spite of comparatively low temperature process temperature, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled.

[0025] As this 1st example shows to drawing 2 especially, the both sides at the time of a depository are N₂. The gas 4 which contributes to membrane formation since it is purged, i.e., TiCl₄, Gas and NH₃ It enables it to prevent it not only can improve the step hippo register of the level difference section, but that can eliminate gas completely, therefore overhanging of the TiN film occurs in SURUHORU, a contact hole, or a beer hall.

[0026] Next, the result of the 1st example of the above and the result of the conventional membrane formation approach (process temperature: 580 degrees C) are compared and explained. The graph with which drawing 3 shows the relation between the number of cycles of gas supply and the resistivity of the TiN film, the graph with which drawing 4 shows the relation between wafer temperature and the level of chlorine in the TiN film, the graph with which drawing 5 shows the relation between the number of cycles of gas supply and the stress of the TiN film, and drawing 6 are the drawing substitution photographs under the scan microscope which copied the cross section of the TiN film. First, in drawing 3, the dependency of the resistivity to the number of cycles when forming 300A of abbreviation by the average thickness of the whole TiN film is shown. For example, when the number of cycles deposits the film with a thickness of 300A in 5 times, the quantity of gas flow etc. is controlled to deposit the film with a thickness of about 60A [per 1 cycle].

[0027] Even if it forms about 300A thickness in 1 cycle and forms about 300A thickness with 60 cycle extent when process temperature is 580 degrees C so that clearly from this drawing 3, both resistivity does not change so much but shows the low value. On the other hand, when there are few cycles, in the case of this invention approach, resistivity is high, and is not desirable to it, but resistivity is decreasing rapidly as the number of cycles is increased. And when the number of cycles is 16 (growth of **19.0A / 1 cycle) extent, resistivity became 600micro ohm-cm extent of abbreviation, and decline in abbreviation resistivity is saturated. Although 600micro ohm-cm of this resistivity abbreviation is a little high as compared with the case of the conventional approach, it is fully in tolerance. Therefore, when the TiN film

was formed, it became clear that it is desirable to set the number of cycles as at least 16 times.
[0028] Moreover, drawing 4 shows the dependency of the level of chlorine in the TiN film to wafer temperature. It is NH₃ so that clearly from drawing 4 . In the conventional approach with the postflow of gas Although it becomes [the level of chlorine] high and is not so desirable as process temperature falls, in the case of this invention approach which performed the number of cycles 16 times at the process temperature of 450 degrees C Although process temperature was low, the level of chlorine was about 0.5%, and was very low, it is lower than 1.5% of abbreviation this [whose] is the level of chlorine at the time of the process temperature of 650 degrees C of the conventional approach, and it became clear that a very good result was shown. Moreover, drawing 5 shows the dependency of the stress of the TiN film to the number of cycles of gas supply. Also in this case, the thickness of the whole TiN film is set as 300Å. When the number of cycles is 1 time so that clearly from drawing 5 , stress is rising rapidly and stress is saturated with 16 abbreviation by the number of cycles, so that stress is abbreviation zero and the number of cycles increases. Abbreviation zero are in the condition that a crack occurs on the TiN film and stress is released, and the point which it should be careful of here does not have desirable stress. That is, it has relation with opposite magnitude of stress and generating condition of a crack, and a crack has hardly occurred on the TiN film and the condition that stress is saturated with 16 abbreviation by the number of cycles shows the good condition to it. Therefore, the point that it was good setting the number of cycles of gas supply as at least 16 times became clear rather than this point.

[0029] Moreover, in the case of the conventional approach which drawing 6 shows the electron microscope photograph of the cross section of the TiN film, and is shown in drawing 6 (A), the crystal granular in the TiN film was seen, signs that the TiN film was carrying out abnormality growth were seen, but in the case of this invention approach shown in drawing 6 (B), a granular crystal was not seen in the TiN film, but it became clear that the TiN film was carrying out normal growth. In addition, the number of cycles here was set as 40 times.

[0030] Next, the 1st modification of the 1st example of the above is explained. Drawing 7 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 1st modification of the 1st example. About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 2 . the description here -- the gas supply voice of said 1st example -- it is the point which passed other nitrogen content reducing gas [like / in addition] (it is also hereafter called MMH) (refer to drawing 7 (D)), for example, monomethylhydrazine, and has deposited the TiN film with Heat CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas NH₃ which is the above-mentioned nitrogen content reducing gas between [T1] the intestinal stasis of gas When supplying gas, he is trying to supply the MMH gas which is other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than the above-mentioned nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas. As other nitrogen content reducing gas, it is the above NH₃ like MMH. The strong thing of reducing power is used rather than gas, by this, the nitriding force at the time of this gas supply can be raised, the level of chlorine can be decreased more, and the perfect TiN film can be formed.

[0031] Next, the 2nd modification of the 1st example of the above is explained. Drawing 8 is drawing showing the timing which stands the 2nd timing and plasma of supply of various gas of the 1st example. [of a modification] About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 2 . the description here -- the gas supply voice of the 1st example -- like -- in addition, a plasma assist gas (refer to drawing 8 (D)), for example, Ar gas, -- adding -- the plasma -- standing -- moreover, the need -- responding -- this time -- as reducing gas -- H₂ [for example,] gas (refer to drawing 8 (F)) -- in addition, it is the point which has deposited the TiN film by plasma CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas NH₃ which is the above-mentioned nitrogen content reducing gas between the intestinal stasis of gas When supplying gas, Ar gas which is a plasma assist gas is supplied to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and the plasma is stood. In this case, NH₃ Only when performing a flow, while passing Ar gas, it impresses between the electrode 16 of the upper and lower sides of high-frequency voltage, and 40, and the plasma is stood. Thereby, the nitriding force over the TiN film can be heightened further, and the perfect TiN film with more little level of chlorine can be formed. Moreover, when standing this plasma, as it is shown in drawing 8 (F), it is H₂ as reducing gas. If gas is passed, the nitriding force can be raised further.

[0032] Next, the 2nd example of this invention approach is explained. Drawing 9 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 2nd example of this invention. He is trying to supply metal source

gas intermittently here, supplying inert gas and nitrogen content reducing gas continuously. Namely, N₂ which is inert gas NH₃ which are gas and nitrogen content reducing gas TiCl₄ which gas is supplied continuously and is metal source gas to this As gas was intermittently supplied in the shape of a pulse in time, the TiN film is deposited with Heat CVD. Therefore, a depository → NH₃ A flow (nitriding) → depository → NH₃ Each process flow (nitriding) -- is performed repeatedly one by one. the example of illustration -- TiCl₄ between [T1] the days of supply T2 of gas, and intestinal stasis -- abbreviation -- it is set as the same die length, and the die length of 1 cycle is about 30 seconds.

[0033] Also in this case, by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently, in spite of comparatively low temperature process temperature, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled. Moreover, in the case of this 2nd example, it is TiCl₄. The depository process and NH₃ which supply gas In the case of the 1st example which the nitriding process of a flow adjoins and is shown in drawing 2, it differs, and it is N₂. Since the purge process is not established TiCl₄ At the time of supply initiation of gas, and supply interruption, it is this TiCl₄. NH₃ by which continuation supply of the concentration of gas is carried out Although the operation the condition of decreasing extremely occurs [operation] to the concentration of gas, and this degrades [operation] a step hippo register a little is presented N₂ In the part to which the purge was abbreviated, and this 2nd example, it becomes possible to raise a throughput.

[0034] Next, the 1st modification of the 2nd example of the above is explained. Drawing 10 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 1st modification of the 2nd example. About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 9. the description here -- the gas supply voice of said 2nd example -- it is the point which passed other nitrogen content reducing gas [like / in addition] (refer to drawing 10 (D)), for example, monomethylhydrazine, and has deposited the TiN film with Heat CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas NH₃ which is the above-mentioned nitrogen content reducing gas in period T four shorter than between this intestinal stasis between the intestinal stasis of gas He is trying to supply the MMH gas which is other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than gas.

[0035] As other nitrogen content reducing gas, it is the above NH₃ like MMH. The strong thing of reducing power is used rather than gas, by this, the nitriding force at the time of this gas supply can be raised, the level of chlorine can be decreased more, and the perfect TiN film can be formed. Moreover, days-of-supply T four of MMH is the above TiCl₄ here. You are making it located in the center of abbreviation between [T1] the intestinal stasis of gas. Moreover, TiCl₄ The supply timing of gas and MMH gas is shifted mutually, and since ring main is not supplied to coincidence, a possibility of reducing power becoming large too much and degrading a step hippo register is not produced, either.

[0036] Next, the 2nd modification of the 2nd example of the above is explained. Drawing 11 is drawing showing the timing which stands the 2nd timing and plasma of supply of various gas of the 2nd example. [of a modification] About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 9. the description here -- the gas supply voice of the 2nd example -- like -- in addition, a plasma assist gas (refer to drawing 11 (D)), for example, Ar gas, -- adding -- the plasma -- standing -- moreover, the need -- - responding -- this time -- as reducing gas -- H₂ [for example,] gas (refer to drawing 11 (F)) -- in addition, it is the point which has deposited the TiN film by plasma CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas Between the intestinal stasis of gas, in the period T5 shorter than between this intestinal stasis, Ar gas which is a plasma assist gas is supplied, and the plasma is stood.

[0037] Moreover, the days of supply T5 of Ar gas are the above TiCl₄ here. You are making it located in the center of abbreviation between [T1] the intestinal stasis of gas. And while passing Ar gas, it impresses between the electrode 16 of the upper and lower sides of high-frequency voltage, and 40, and the plasma is stood. Thereby, the nitriding force over the TiN film can be heightened further, and the perfect TiN film with more little level of chlorine can be formed. Moreover, when standing this plasma, as it is shown in drawing 11 (F), it is H₂ as reducing gas. If gas is passed, the nitriding force can be raised further.

[0038] Next, the 3rd example of this invention approach is explained. Drawing 12 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 3rd example of this invention. While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas at the days of supply T2 of said metal source

gas in the period T6 shorter than these days of supply T2, supplying inert gas continuously, he is trying to supply said nitrogen content reducing gas also between [T1] the intestinal stasis of said metal source gas here by period T3 shorter than between [T1] this intestinal stasis.

[0039] Namely, N₂ which is inert gas TiCl₄ which gas is supplied continuously and is metal source gas Gas is intermittently supplied in the shape of a pulse in time. Furthermore, NH₃ which is nitrogen content reducing gas About gas, it is the above TiCl₄. Between [T1] the days of supply T2 of gas, and intestinal stasis, it supplies intermittently in the shape of a pulse in time by the period T6 respectively shorter than these and T3. That is, it is TiCl₄ to the order at the time of a depository. The PURIFURO period and postflow period of gas are established and it is TiCl₄. The flow rate of gas was stabilized and this has deposited the TiN film with Heat CVD. therefore, pre TiCl₄ Flow → depository → post TiCl₄ Flow → N₂ Purge → NH₃ Flow (nitriding) → N₂ Purge → pre TiCl₄ Flow → depository → post TiCl₄ Flow → N₂ a purge -- each process is performed repeatedly one by one. At the example of illustration, it is TiCl₄. NH₃ at the time of supply of gas (days of supply T2) The days of supply T6 of gas are located in the center of abbreviation of the above-mentioned days of supply T2, and are TiCl₄. NH₃ at the time of the intermission of gas (between [T1] intestinal stasis) Days-of-supply T3 of gas is located in the center of abbreviation between [T1] the above-mentioned intestinal stasis.

[0040] Moreover, the die length of 1 cycle is about 15 - 70 seconds. Also in this case, by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently, in spite of comparatively low temperature process temperature, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled. Furthermore, in the case of this 3rd example, it is TiCl₄ before and after a depository process. PURIFURO and a postflow are established, and this flow rate is stabilized, and it is NH₃. Before and after a flow (nitriding) process, it is N₂. Since a purge process is established and he is trying to eliminate excessive gas completely, a step hippo register can be raised further.

[0041] Next, the 1st modification of the 3rd example of the above is explained. Drawing 13 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 1st modification of the 3rd example. About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 12. the description here -- the gas supply voice of said 3rd example -- it is the point which passed other nitrogen content reducing gas [like / in addition] (it is also hereafter called MMH) (refer to drawing 13 (D)), for example, monomethylhydrazine, and has deposited the TiN film with Heat CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas NH₃ which is the above-mentioned nitrogen content reducing gas between [T1] the intestinal stasis of gas When supplying gas, he is trying to supply the MMH gas which is other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power rather than the above-mentioned nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas. As other nitrogen content reducing gas, it is the above NH₃ like MMH. The strong thing of reducing power is used rather than gas, by this, the nitriding force at the time of this gas supply can be raised, the level of chlorine can be decreased more, and the perfect TiN film can be formed.

[0042] Next, the 2nd modification of the 3rd example of the above is explained. Drawing 14 is drawing showing the timing which stands the 2nd timing and plasma of supply of various gas of the 3rd example. [of a modification] About the same gas, explanation is abbreviated to having been shown in drawing 12. the description here -- the gas supply voice of the 3rd example -- like -- in addition, a plasma assist gas (refer to drawing 14 (D)), for example, Ar gas, -- adding -- the plasma -- standing -- moreover, the need -- responding -- this time -- as reducing gas -- H₂ [for example,] gas (refer to drawing 14 (F)) -- in addition, it is the point which has deposited the TiN film by plasma CVD. Namely, TiCl₄ which is the above-mentioned metal source gas When supplying the above-mentioned nitrogen content reducing gas between [T1] the intestinal stasis of gas, Ar gas which is a plasma assist gas is supplied to supply and coincidence of this nitrogen content reducing gas, and the plasma is stood.

[0043] In this case, NH₃ Only when performing a flow, while passing Ar gas, it impresses between the electrode 16 of the upper and lower sides of high-frequency voltage, and 40, and the plasma is stood. Thereby, the nitriding force over the TiN film can be heightened further, and the perfect TiN film with more little level of chlorine can be formed. Moreover, when standing this plasma, as it is shown in drawing 14 (F), it is H₂ as reducing gas. If gas is passed, the nitriding force can be raised further.

[0044] Next, the 4th example of this invention is explained. Drawing 15 is drawing showing the timing of supply of the various gas of the 4th example of this invention. Here, while supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, supplying inert gas continuously, also between the intestinal stasis of said metal source gas, in the period shorter than between this intestinal stasis, other nitrogen content reducing gas was passed and the TiN film is deposited with Heat CVD.

[0045] Namely, N₂ which is inert gas NH₃ which gas is supplied continuously and is nitrogen content reducing gas TiCl₄ which are gas and metal source gas Simultaneous, as gas is synchronized, it is intermittently supplied in the shape of a pulse in time. Furthermore, the above TiCl₄ Between the intestinal stasis of gas, it is the above NH₃. Rather than gas, MMH is supplied in the short period as other powerful nitrogen content reducing gas of reducing power, and this has deposited the TiN film with Heat CVD. That is, the TiN film will be nitrided when supplying Above MMH. This 4th example is NH₃ in the 1st modification of the 1st example shown in drawing 7. It is the same supply mode as what lost days-of-supply T3 of gas. Therefore, days-of-supply T3 in drawing 7 supports the days of supply T8 of the MMH gas in drawing 15. thereby -- depository ->N₂ Purge ->MMH flow (nitriding) ->N₂ Purge -> depository ->N₂ a purge ->MMH flow (nitriding) -- each process is performed repeatedly one by one.

[0046] Also in this case, by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently, in spite of comparatively low temperature process temperature, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine contained in the TiN film, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled. The time amount here of 1 cycle is about 10 - 60 seconds.

[0047] Next, the 5th example of this invention is explained. Drawing 16 is drawing showing the timing which stands the timing and the plasma of supply of various gas of this invention. [of the 5th example] While supplying metal source gas intermittently and supplying nitrogen content reducing gas to supply and coincidence of said metal source gas, supplying inert gas continuously, he supplies a plasma assist gas and is trying to stand the plasma here, so that the days of supply of the following metal source gas which is a period shorter than between this intestinal stasis, and follows also between the intestinal stasis of said metal source gas may be followed. Namely, N₂ which is inert gas TiCl₄ which gas is supplied continuously and is metal source gas NH₃ which are gas and nitrogen content reducing gas Gas is synchronized in the shape of a pulse in time, and is supplied intermittently. Furthermore, the above TiCl₄ The following TiCl₄ which follows between [T1] the intestinal stasis of gas Ar gas (refer to drawing 16 (D)) which is a plasma assist gas is added in the short period T9, and the plasma is stood so that the days of supply T2 of gas may be followed (refer to drawing 16 (E)).

[0048] Moreover, the need is accepted and it is H₂ as reducing gas at this time. Gas (refer to drawing 16 (F)) was added, and the TiN film is deposited by plasma CVD. Therefore, a depository -> N₂ Purge -> plasma nitriding -> depository -> N₂ Purge -> plasma nitriding -> each process is performed repeatedly one by one. In this case, when passing Ar gas, it impresses between the electrode 16 of the upper and lower sides of high-frequency voltage, and 40, and the plasma is stood. Thereby, the nitriding force over the TiN film can be heightened further, and the perfect TiN film with more little level of chlorine can be formed. Moreover, when standing this plasma, as it is shown in drawing 16 (F), it is H₂ as reducing gas. If gas is passed, the nitriding force can be raised further.

[0049] Moreover, it can also make resistivity small, and generating of a crack can be controlled it not only can control low the level of chlorine which is contained in the TiN film in spite of comparatively low temperature process temperature by covering multiple times and carrying out the sequential deposition of the detailed thin film intermittently, passing membrane formation gas intermittently also in the case of this 5th example, but, and it becomes possible further to consider as the TiN film with which membranous abnormality growth was controlled. Moreover, at the process (period T9) of plasma nitriding here, it is NH₃. Since gas is not passed, it is N₂. Plasma nitriding is performed by purge gas. Immediately after the process of this plasma nitriding, it is NH₃. N₂ which eliminates gas A depository process (period T2) can be performed immediately, without performing a purge process, and that part and a throughput can be raised. Moreover, the time amount of 1 cycle is about 5 - 60 seconds here.

[0050] Although MMH was used as powerful nitrogen content reducing gas of reducing power if it was in each above example, it is not limited to this but other gas, such as a hydrazine and dimethylhydrazine, may

be used. Moreover, although explained taking the case of the case where the TiN film is formed as a metal nitride here, it is not limited to this, but also when forming other metal nitrides, such as WN film and TaN film, this invention approach can be applied. Moreover, although explained taking the case of the semi-conductor wafer as a processed object, also when it is not limited to this but processes a LCD substrate, a glass substrate, etc., of course [in this example], this invention is applicable.

[0051]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the membrane formation approach of this invention, the operation effectiveness which was excellent as follows can be demonstrated. According to this invention, the level of chlorine can make the metal nitride by which it was low, resistivity was also small and generating of a crack was also controlled and which membranous abnormality growth moreover does not have, either deposit.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-77864

(P2003-77864A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	C 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	3 0 1 R 4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-265243 (P2001-265243)

(22) 出願日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 長谷川 敏夫

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
送センター東京エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA13 AA18 BA38 CA04

EA03 FA10 JA11 LA15

4M104 BB30 BB32 BB33 DD44 DD45

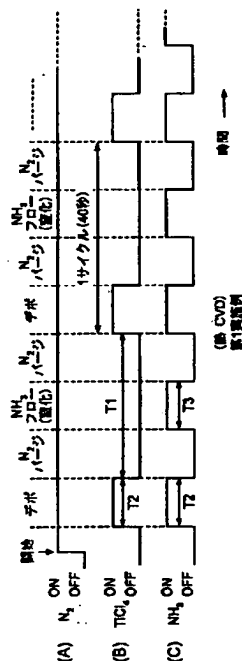
HH16

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制できる金属窒化膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器12内にて比較的低温になされた被処理体Wの表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスを供給する。これにより、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制された、しかも膜の異常成長もない金属窒化膜を堆積させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスと窒素含有還元ガスとを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項3】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを前記金属ソースガスの供給期間にこの供給期間よりも短い期間で供給すると共に、前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項4】 前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時に前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項5】 前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしたことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項6】 前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項5記載の成膜方法。

【請求項7】 前記金属ソースガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間で、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項2記載の成膜方法。

【請求項8】 前記金属ソースガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間で、プラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしたことを特徴とする請求項2記載の成膜方法。

【請求項9】 前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項8記載の成膜方法。

【請求項10】 前記金属ソースガスの間欠期間におい

て前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時に前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項3記載の成膜方法。

【請求項11】 前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしたことを特徴とする請求項3記載の成膜方法。

10 【請求項12】 前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項11記載の成膜方法。

【請求項13】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項14】 真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、

不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で、且つ後続する次の金属ソースガスの供給期間に連続するように、プラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項15】 前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする請求項14記載の成膜方法。

【請求項16】 前記金属ソースガスはTiCl₄、ガスであり、前記窒素含有還元ガスはNH₃、ガスであることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項17】 前記不活性ガスはN₂、ガスであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項18】 前記不活性ガスはArガスであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項19】 前記他の窒素含有還元ガスは、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンよりなる群より選択されるガスであることを特徴とする請求項4、7、10及び13のいずれかに記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面にTiN（チタンナイトライド）膜等の金属窒化膜を堆積させる成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスにあっては、最近の高密度化、高集積化の要請に応じて、回路構成を多層配線構造にする傾向にあり、この場合、下層デバイスと上層アルミ配線との接続部であるコンタクトホールや下層アルミ配線と上層アルミ配線との接続部であるビアホールなどの埋め込み技術が、両者の電気的な接続をはかるために重要になっている。

【0003】コンタクトホールやビアホール等の埋め込みには一般的には、アルミニウムやタングステンが用いられるが、これらの埋め込み金属を、下層のシリコン層やアルミニウム配線上に直接形成するとこれらの境界部分においてフッ素によるアタックを受けてシリコン中に形成された拡散層が破壊されたり、上層との密着性が劣化するので、省電力化及び高速動作が要求されている現在の半導体デバイスにおいては好ましくない。

【0004】そこで、上記現象を防止するためにコンタクトホールやスルホール等をタングステンで埋め込む前にホール内の表面を含むウエハ表面全域に亘ってバリアメタル層を薄く形成しておき、この上からタングステンでホールを埋め込むことが行なわれている。このバリア層の材料としては、Ti/TiN（チタンナイトライド）の2層構造やTiN膜単層構造を用いるのが一般的である。この関連技術としては、例えば特開平6-89873号公報、特開平10-106974号公報及びDecomposition Property of Methylhydrazine with Titanium Nitridation at Low Temperature (P. 934-938, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 No. 3, March 1995) 等に開示される。

【0005】例えば、TiN膜を単独で形成する場合を例にとって説明すると、成膜ガスとして例えばTiCl₄、ガスとNH₃、ガスを用い、これを真空引きされている処理容器内へ同時に所定の時間連続的に導入して所定のプロセス温度で、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) によりウエハ表面上にTiN膜を堆積するようになっている。そして、TiN膜の形成後に、同一処理容器内にて、TiCl₄、ガスは流さないでNH₃、ガスのみを所定の時間だけ流す、いわゆるNH₃、ガスのポストフローを行い、TiN膜中に残存するCl元素を排除するようにしている。このポストフローを行う理由は、Cl元素が膜中に存在すると、抵抗率が増加したり、膜の腐食が発生するからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体集積回路の微細化及び高集積化により、線幅及び膜厚がより

小さくなり、このため、上記TiN膜の成膜時のプロセス温度は、この下層に存在する各膜種に熱ダメージを与えることを防止するため、できるだけ低い温度に設定するのが好ましい。そこで、従来にあっては、560℃程度の比較的高温域でTiN膜の成膜を行っていたが、最近にあっては、450℃程度の比較的低温域で成膜を行うようになった。

【0007】上述のように高温域でアンモニアのポストフローを行った場合には、膜中に残存するCl元素を十分に排除してこの部分を窒化させることができたが、しかしながら、低温域でTiN膜を成膜した場合には、膜中に残存するCl元素の濃度が高くなるのみならず、アンモニアのポストフローを行っても排除されたCl元素の部分に十分に窒素元素が置換されず、原子レベルで空隙が生じてしまう傾向にあった。そして、この空隙によって膜自体の組成が粗雑になってクラックが発生し易くなったり、或いはこのような空隙には、ウエハが大気中にさらされることにより大気中の酸素や水分中の酸素が入り込み、膜自体の抵抗率（比抵抗）を増加させる、といった問題があった。更には、上述したような低温域でTiN膜を成膜する場合には、TiN膜中にパウダー状の化合物、例えばTiNCI₃が発生し、膜が異常成長してしまう、といった問題もあった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制できる金属窒化膜の成膜方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法である。これにより、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制された、しかも膜の異常成長もない金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

【0009】請求項2に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスと窒素含有還元ガスとを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給するようにしたことを特徴とする成膜方法である。請求項3に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを前記金属ソー

スガスの供給期間にこの供給期間よりも短い期間で供給すると共に、前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法である。

【0010】例えば請求項4に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時に前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしてもよい。また、請求項5に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしてもよい。また、請求項6に規定するように、前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしてもよい。また、請求項7に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間で、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしてもよい。

【0011】また、請求項8に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間で、プラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしてもよい。また、請求項9に規定するように、前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしてもよい。また、請求項10に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時に前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしてもよい。また、請求項11に規定するように、前記金属ソースガスの間欠期間において前記窒素含有還元ガスを供給する時に、該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしてもよい。

【0012】また、請求項12に規定するように、前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしてもよい。請求項13に規定する発明は、空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法である。請求項14に規定する発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて比較的低温になされた被処理体の表面に金属窒化膜を形成する成膜方法において、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と

同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で、且つ後続する次の金属ソースガスの供給期間に連続するように、プラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしたことを特徴とする成膜方法である。また、請求項15に規定するように、前記プラズマアシストガスの供給と同時に還元ガスを供給するようにしてもよい。

【0013】また、例えば請求項16に規定するように、前記金属ソースガスはTiCl₄ガスであり、前記窒素含有還元ガスはNH₃ガスである。また、例えば請求項17に規定するように、前記不活性ガスはN₂ガスである。また、例えば請求項18に規定するように、前記不活性ガスはArガスである。また、例えば請求項19に規定するように、前記他の窒素含有還元ガスは、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジンよりなる群より選択されるガスである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る成膜方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明に係る成膜方法を実施する処理装置を示す断面構成図、図2は本発明方法の第1実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。ここでは処理装置としてプラズマCVD成膜装置を用いて金属窒化膜としてTiN膜を成膜する場合を例にとって説明する。

【0015】図示するように、この処理装置としてのプラズマCVD成膜装置10は、例えばニッケル、或いはニッケル合金により円筒体状に成形された処理容器12を有している。この処理容器12の天井部には、下面に多数のガス噴出孔（流路）14A、14Bを有するシャワーヘッド部16が設けられており、これにより処理ガスとして例えば成膜ガス等を処理容器12内の処理空間Sへ導入できるようになっている。このシャワーヘッド部16内は、例えば2つのガス空間17A、17Bに分離区画されると共に各ガス空間17A、17Bに上記各ガス噴射孔14A、14Bがそれぞれ連通されており、処理空間Sで2つのガスを初めて混合し得ようになっている。尚、このガス供給形態をポストミックスと称する。

【0016】このシャワーヘッド部16の全体は、例えばニッケルやニッケル合金等の導電体により形成されており、上部電極を兼ねている。この上部電極であるシャワーヘッド部16の外周側や上方側は、例えば石英やアルミナ（Al₂O₃）等よりなる絶縁体18により全体が覆われており、上記シャワーヘッド部16はこの絶縁体18を介して処理容器12側に絶縁状態で取り付け固定されている。この場合、上記シャワーヘッド部16と絶縁体18と処理容器12の各接合部間には、例えばOリング等よりなるシール部材20がそれぞれ介在されており、処理容器12内の気密性を維持するようになっている。

【0017】そして、このシャワーヘッド部16には、例えば450KHzの高周波電圧を発生する高周波電源24がマッチング回路22及び開閉スイッチ23を介して接続されており、上記上部電極であるシャワーヘッド部16に必要に応じて高周波電圧を印加するようになっている。尚、この高周波電圧の周波数は450KHzに限定されず、他の周波数、例えば13.56MHz等を用いてもよい。そして、この処理容器12の側壁には、ウエハを搬入するための搬出入口26が形成されており、これにはゲートバルブ28が設けられて開閉可能になされている。このゲートバルブ28には、図示しないロードロック室やトランスファチャンバ等が接続される。

【0018】また、この処理容器12の底部には排気口30が設けられており、この排気口30には、途中に図示しない真空ポンプ等が介設された排気管31が接続されて、処理容器12内を必要に応じて真空引き可能としている。そして、この処理容器12内には、被処理体としての半導体ウエハWを載置するためにその底部より支柱32を介して起立された載置台34が設けられている。この載置台34は下部電極を兼ねており、この下部電極である載置台34と上記上部電極であるシャワーヘッド部16との間の処理空間Sに高周波電圧によりプラズマを立て得るようになっている。具体的には、この載置台34は、例えば全体がAlN等のセラミックスよりなり、この内部に例えばモリブデン線等の抵抗体よりなる加熱ヒータ36が所定のパターン形状に配列して埋め込まれている。この加熱ヒータ36には、ヒータ電源38が配線37を介して接続されており、必要に応じて上記加熱ヒータ36に電力を供給するようになっている。更に、この載置台34の内部には、例えばモリブデン線等をメッシュ状（網状）に網み込んでなる電極本体40が面内方向に略全域に亘って埋め込まれている。そして、この電極本体40は配線42を介して接地されている。尚、この電極本体40にバイアス電圧として高周波電圧を印加するようにしてもよい。

【0019】そして、上記載置台34には、この上下方向に貫通して複数のピン孔44が形成されており、各ピン孔44には、下端が連結リング46に共通に連結された例えば石英製の押し上げピン48が遊嵌状態で收容されている。そして、上記連結リング46は、容器底部に貫通して上下移動可能に設けた出沒ロッド50の上端に連結されており、この出沒ロッド50の下端はエアシリンダ52に接続されている。これにより、上記各押し上げピン48をウエハWの受け渡し時に各ピン孔44の上端から上方へ出沒させるようになっている。また、上記出沒ロッド50の容器底部に対する貫通部には、伸縮可能になされたベローズ54が介設されており、上記出沒ロッド50が処理容器12内の気密性を維持しつつ昇降できるようになっている。

【0020】そして、下部電極であるこの載置台34の周縁部に、プラズマを処理空間Sに集中させるためのフォーカスリング56が設けられている。また、上記シャワーヘッド部16の天井部には、上記各ガス空間17A、17Bに連通するように、ガス配管58A、58Bがそれぞれ接続されている。一方のガス配管58Bからは、不活性ガスであるN₂ガス、或いはArガスや金属ソースガスであるTiCl₄ガスをキャリアガス（例えばN₂ガス）と共に、供給できるようになっている。また、他方のガス配管58Aからは、窒素含有還元ガスであるNH₃ガスや、プラズマアシストであるArガスや、還元ガスであるH₂ガスや、上記NH₃ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスの1つであるMMH（モノメチルヒドラジン）等を供給し得るようになっている。

【0021】ここで、上記説明では後述する実施例で用いる全てのガスを記載しているが、上記各ガスが1つの成膜プロセスにおいて全て用いられるのではなく、後述する各実施例に応じて必要なガスのみが供給される。従って、上記各ガスは、当然のこととしてそれぞれ必要に応じて個別に供給と供給停止が選択的に行うことができ、また、個別に流量制御も可能になされている。また、ここではプラズマを発生させる高周波電源24を設けているが、実施例によってはプラズマを用いずに単なる熱CVDによる成膜処理を行う場合もあり、そのような熱CVDによる成膜処理は、例えばランプ加熱による成膜装置で行ってもよい。

【0022】まず、図2を参照して成膜方法の第1実施例について説明する。ここでは、プラズマを用いずに、熱CVDによりTiN膜を堆積させる。この第1実施例では、不活性ガスとしてN₂ガス（図2（A）参照）を用い、金属ソースガスとしてはTiCl₄ガス（図2（B）参照）を用い、窒素含有還元ガスとしてNH₃ガス（図2（C）参照）を用いる。上記各ガスを、図2に示すように時間的にパルス状に供給する。すなわち不活性ガスであるN₂ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスであるTiCl₄ガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスであるNH₃ガスを、上記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に上記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で上記窒素含有還元ガスを供給するようにしている。ここで図2中の“ON”はガスの供給状態を示し、“OFF”はガスの供給停止状態を示し、この点は以降のガス供給のタイミングを示す図でも同様である。

【0023】このように、処理容器12内を真空引きした状態で、N₂ガスは連続的に流し、TiCl₄ガスは間欠的に流し、NH₃ガスはTiCl₄ガスと同時に及びTiCl₄ガスの間欠期間T1でもこれよりも短い期間で1回流している。これにより、デポ（TiN膜の堆積）→N₂バージ→NH₃フロー（TiN膜の窒化）→

N₂ パージ→デポ→N₂ パージ→NH₃ フロー→ ……

という工程が、必要に応じた回数だけ繰り返し行われる。上記デポの時にTiN膜が堆積し、NH₃ フローの時にTiN膜中の残存塩素が抜けて窒化される。ここで、TiCl₄ ガスがあるタイミングで供給開始した時点から、次にTiCl₄ の供給を開始する時点までの長さを1サイクルと定義する。本実施例では、1サイクルの長さは略40秒程度であり、勿論この1サイクルの長さは限定されず、実際には例えば10～60秒程度の範囲内である。

【0024】また、TiCl₄ ガスとNH₃ ガスの同時の供給期間T₂は10秒程度、NH₃ ガスの単独の供給期間T₃は10秒程度であり、この供給期間T₃は、TiCl₄ ガスの間欠期間T₁の略中央に位置されている。ここでプロセス温度は、従来の成膜温度である580℃よりも比較的低い温度、例えば450℃程度である。ガス流量は、N₂ ガスが500sccm程度、TiCl₄ ガスが30sccm程度、NH₃ ガスが30sccm程度である。このように、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。

【0025】特に、この第1実施例では、図2に示すようにデポ時の両側がN₂ パージとなっているので、成膜に寄与するガス、すなわちTiCl₄ ガスとNH₃ ガスとを完全に排除でき、従って、段差部のステップカバレージを向上できるのみならず、スルホール、コンタクトホール、或いはビアホール等にTiN膜のオーバハングが発生することも防止することが可能となる。

【0026】次に、上記第1実施例の結果と、従来の成膜方法（プロセス温度：580℃）の結果とを比較して説明する。図3はガス供給のサイクル数とTiN膜の抵抗率との関係を示すグラフ、図4はウエハ温度とTiN膜中の塩素濃度との関係を示すグラフ、図5はガス供給のサイクル数とTiN膜の応力との関係を示すグラフ、図6はTiN膜の断面を写した走査顕微鏡による図面代用写真である。まず、図3においては、TiN膜全体の平均厚さで略300Åを形成する時のサイクル数に対する抵抗率の依存性を示している。例えばサイクル数が5回で300Åの厚さの膜を堆積する場合には、1サイクル当たり60Å程度の厚さの膜を堆積するようにガス流量等を制御している。

【0027】この図3から明かなように、プロセス温度が580℃の場合には、1サイクルで300Å程度の膜厚を形成しても、60サイクル程度で300Å程度の膜厚を形成しても、両者の抵抗率はそれ程変化せず、低い値を示している。これに対して、本発明方法の場合に

は、サイクル数が少ない場合には抵抗率が高くて好ましくないが、サイクル数を増加するに従って、急激に抵抗率が減少している。そして、サイクル数が16（≒19.0Å/1サイクルの成長）程度の時に抵抗率が略600μΩ-cm程度になって略抵抗率の低下が飽和している。この抵抗率略600μΩ-cmは、従来方法の場合と比較すると、やや高いが十分に許容範囲内である。従って、TiN膜を形成する場合には、サイクル数を少なくとも16回に設定することが好ましいことが判明した。

10

【0028】また、図4はウエハ温度に対するTiN膜中の塩素濃度の依存性を示している。図4から明かなように、NH₃ ガスのポストフローありの従来方法の場合には、プロセス温度が下がる程、塩素濃度が高くなって好ましくないが、プロセス温度450℃にてサイクル数を16回行った本発明方法の場合には、プロセス温度が低いにもかかわらず、塩素濃度は0.5%程度であって非常に低く、これは、従来方法のプロセス温度650℃の時の塩素濃度である略1.5%よりも低くなっており、非常に良好な結果を示すことが判明した。また、図5はガス供給のサイクル数に対するTiN膜の応力の依存性を示している。この場合にも、TiN膜の全体の厚さを300Åに設定している。図5から明かなように、サイクル数が1回の時は、応力が略ゼロであり、サイクル数が増加する程、応力が急激に上昇しており、サイクル数が略16回で応力が飽和している。ここで注意すべき点は、応力が略ゼロとは、TiN膜にクラックが発生して応力が解放されている状態であり、好ましくない。すなわち、応力の大きさとクラックの発生状態とは反対の関係になっており、サイクル数が略16回で応力が飽和している状態は、TiN膜にクラックがほとんど発生していなくて良好な状態を示している。従って、この点よりも、ガス供給のサイクル数を少なくとも16回に設定することが良好である、という点が判明した。

30

40

【0029】また、図6はTiN膜の断面の電子顕微鏡写真を示しており、図6(A)に示す従来方法の場合には、TiN膜中に粒状の結晶が見られ、TiN膜が異常成長している様子が見られるが、図6(B)に示す本発明方法の場合には、TiN膜中には粒状の結晶が見られず、TiN膜が正常成長していることが判明した。尚、ここでのサイクル数は40回に設定した。

【0030】次に、上記第1実施例の第1の変形例について説明する。図7は第1実施例の第1の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。図2に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、前記第1実施例のガス供給態様に加えて、他の窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン（以下、MMHとも称す）（図7(D)参照）を流して熱CVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄ ガスの間欠期間T₁に

50

において上記窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスを供給する時に、この窒素含有還元ガスの供給と同時に上記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスであるMMHガスを供給するようにしている。この他の窒素含有還元ガスとしては、MMHのように、上記NH₃、ガスよりも還元力の強いものを用いており、これにより、このガス供給時における窒化力を向上させてより塩素濃度を減少させて完全なTiN膜を形成することができる。

【0031】次に、上記第1実施例の第2の変形例について説明する。図8は第1実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。図2に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、第1実施例のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えばArガス(図8(D)参照)を加えてプラズマを立て、また、必要に応じてこの時に還元ガスとして例えばH₂、ガス(図8(F)参照)を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄、ガスの間欠期間において上記窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスを供給する時に、この窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスであるArガスを供給してプラズマを立てるようにする。この場合、NH₃、フローを行う時のみにArガスを流すと共に高周波電圧を上下の電極16、40間に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ない完全なTiN膜を形成することができる。また、このプラズマを立てる時、図8(F)に示すように還元ガスとして例えばH₂、ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

【0032】次に、本発明方法の第2実施例について説明する。図9は本発明の第2実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。ここでは、不活性ガスと窒素含有還元ガスとを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給するようにしている。すなわち、不活性ガスであるN₂、ガスと窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスを連続的に供給し、これに対して金属ソースガスであるTiCl₄、ガスを時間的にパルス状に間欠的に供給するようにして熱CVDによりTiN膜を堆積している。従って、デポ→NH₃、フロー(窒化)→デポ→NH₃、フロー(窒化)…という各工程が順次繰り返行われる。図示例ではTiCl₄、ガスの供給期間T2と間欠期間T1は略同じ長さで設定されており、また、1サイクルの長さは例えば30秒程度である。

【0033】この場合にも、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生

も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。また、この第2実施例の場合には、TiCl₄、ガスを供給するデポ工程とNH₃、フローの窒化工程とが隣接しており、図2に示す第1実施例の場合とは異なって、N₂、バージ工程を設けていないので、TiCl₄、ガスの供給開始時及び供給停止時に、このTiCl₄、ガスの濃度が連続供給されているNH₃、ガスの濃度に対して、極端に少なくなる状態が発生し、これがステップカバレジをやや劣化させる作用を呈するが、N₂、バージが省略された分、この第2実施例では、スループットを向上させることが可能となる。

【0034】次に、上記第2実施例の第1の変形例について説明する。図10は第2実施例の第1の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。図9に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、前記第2実施例のガス供給態様に加えて、他の窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン(図10(D)参照)を流して熱CVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄、ガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間T4で、上記窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスであるMMHガスを供給するようにしている。

【0035】この他の窒素含有還元ガスとしては、MMHのように、上記NH₃、ガスよりも還元力の強いものを用いており、これにより、このガス供給時における窒化力を向上させてより塩素濃度を減少させて完全なTiN膜を形成することができる。また、ここではMMHの供給期間T4は、上記TiCl₄、ガスの間欠期間T1の略中央に位置させている。また、TiCl₄、ガスとMMHガスの供給タイミングは互いにずれており、両ガスが同時に供給されることはないので還元力が過度に大きくなってステップカバレジを劣化させる恐れも生じない。

【0036】次に、上記第2実施例の第2の変形例について説明する。図11は第2実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。図9に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、第2実施例のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えばArガス(図11(D)参照)を加えてプラズマを立て、また、必要に応じてこの時に還元ガスとして例えばH₂、ガス(図11(F)参照)を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄、ガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間T5で、プラズマアシストガスであるArガスを供給してプラズマを立てるようにする。

【0037】また、ここでArガスの供給期間T5は、上記TiCl₄、ガスの間欠期間T1の略中央に位置させている。そして、Arガスを流すと共に高周波電圧を上

下の電極16、40間に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ない完全なTiN膜を形成することができる。また、このプラズマを立てる時、図11(F)に示すように還元ガスとして例えばH₂ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

【0038】次に、本発明方法の第3実施例について説明する。図12は本発明の第3実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。ここでは、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを前記金属ソースガスの供給期間T2にこの供給期間T2よりも短い期間T6で供給すると共に、前記金属ソースガスの間欠期間T1にもこの間欠期間T1よりも短い期間T3で前記窒素含有還元ガスを供給するようにしている。

【0039】すなわち、不活性ガスであるN₂ガスを連続的に供給し、金属ソースガスであるTiCl₄ガスを時間的にパルス状に間欠的に供給している。更に、窒素含有還元ガスであるNH₃ガスを、上記TiCl₄ガスの供給期間T2と間欠期間T1とに、それぞれこれらより短い期間T6、T3で時間的にパルス状に間欠的に供給している。すなわち、デポ時の前後にTiCl₄ガスのプリフロー期間とポストフロー期間とを設けてTiCl₄ガスの流量を安定化させており、これにより、熱CVDによりTiN膜を堆積している。従って、プレTiCl₄、フロー→デポ→ポストTiCl₄、フロー→N₂、バージ→NH₃、フロー（窒化）→N₂、バージ→プレTiCl₄、フロー→デポ→ポストTiCl₄、フロー→N₂、バージ……という各工程が順次繰り返し行われる。図示例では、TiCl₄ガスの供給時（供給期間T2）におけるNH₃ガスの供給期間T6は、上記供給期間T2の略中央に位置され、また、TiCl₄ガスの間欠時（間欠期間T1）におけるNH₃ガスの供給期間T3は上記間欠期間T1の略中央に位置される。

【0040】また、1サイクルの長さは例えば15～70秒程度である。この場合にも、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。更に、この第3実施例の場合には、デポ工程の前後にTiCl₄のプリフロー及びポストフローを設けてこの流量を安定化させており、また、NH₃フロー（窒化）工程の前後にはN₂バージ工程を設けて余分なガスを完全に排除するようにしているので、ステップカバレッジを更に向上させることができる。

【0041】次に、上記第3実施例の第1の変形例について説明する。図13は第3実施例の第1の変形例の各

種ガスの供給のタイミングを示す図である。図12に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、前記第3実施例のガス供給態様に加えて、他の窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン（以下、MMHとも称す）（図13(D)参照）を流して熱CVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄ガスの間欠期間T1において上記窒素含有還元ガスであるNH₃ガスを供給する時に、この窒素含有還元ガスの供給と同時に上記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスであるMMHガスを供給するようにしている。この他の窒素含有還元ガスとしては、MMHのように、上記NH₃ガスよりも還元力の強いものを用いており、これにより、このガス供給時における窒化力を向上させてより塩素濃度を減少させて完全なTiN膜を形成することができる。

【0042】次に、上記第3実施例の第2の変形例について説明する。図14は第3実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。図12に示したと同じガスについては説明を省略する。ここでの特徴は、第3実施例のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えばArガス（図14(D)参照）を加えてプラズマを立て、また、必要に応じてこの時に還元ガスとして例えばH₂ガス（図14(F)参照）を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している点である。すなわち、上記金属ソースガスであるTiCl₄ガスの間欠期間T1において上記窒素含有還元ガスを供給する時に、この窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスであるArガスを供給してプラズマを立てるようにする。

【0043】この場合、NH₃フローを行う時のみにArガスを流すと共に高周波電圧を上下の電極16、40間に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ない完全なTiN膜を形成することができる。また、このプラズマを立てる時、図14(F)に示すように還元ガスとして例えばH₂ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

【0044】次に、本発明の第4実施例について説明する。図15は本発明の第4実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。ここでは、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で、他の窒素含有還元ガスを流して熱CVDによりTiN膜を堆積している。

【0045】すなわち、不活性ガスであるN₂ガスを連続的に供給し、窒素含有還元ガスであるNH₃ガスと金属ソースガスであるTiCl₄ガスを同時に、且つ同期させるようにして時間的にパルス状に間欠的に供給し

ている。更に、上記TiCl₄、ガスの間欠期間に、上記NH₃、ガスよりも還元力の強い他の窒素含有還元ガスとしてMMHを短い期間で供給しており、これにより熱CVDによりTiN膜を堆積している。すなわち、上記MMHを供給する時に、TiN膜を窒化することになる。この第4実施例は、図7に示す第1実施例の第1の変形例におけるNH₃、ガスの供給期間T3をなくしたものと同一供給態様である。従って、図7中の供給期間T3が、図15中のMMHガスの供給期間T8に対応している。これにより、デポ→N₂、バージ→MMHフロー（窒化）→N₂、バージ→デポ→N₂、バージ→MMHフロー（窒化）……という各工程が順次繰り返し行われる。

【0046】この場合にも、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。ここでの1サイクルの時間は、例えば10～60秒程度である。

【0047】次に、本発明の第5実施例について説明する。図16は本発明の第5実施例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。ここでは、不活性ガスを連続的に供給しつつ金属ソースガスを間欠的に供給し、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給と同時に供給すると共に前記金属ソースガスの間欠期間にもこの間欠期間よりも短い期間で、且つ後続する次の金属ソースガスの供給期間に連続するように、プラズマアシストガスを供給してプラズマを立てるようにしている。すなわち、不活性ガスであるN₂ガスを連続的に供給し、金属ソースガスであるTiCl₄、ガスと窒素含有還元ガスであるNH₃、ガスを時間的にパルス状に同期させて間欠的に供給している。更に、上記TiCl₄、ガスの間欠期間T1においても、後続する次のTiCl₄、ガスの供給期間T2に連続するように短い期間T9でプラズマアシストガスであるArガス（図16（D）参照）を加えてプラズマを立てる（図16（E）参照）。

【0048】また、必要に応じてこの時に還元ガスとして例えばH₂ガス（図16（F）参照）を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している。従って、デポ→N₂、バージ→プラズマ窒化→デポ→N₂、バージ→プラズマ窒化……という各工程が順次繰り返し行われる。この場合、Arガスを流す時に高周波電圧を上下の電極16、40間に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ない完全なTiN膜を形成することができる。また、このプラズマを立てる時、図16（F）に示すように還元ガスとして例えばH₂ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

【0049】また、この第5実施例の場合にも、成膜ガスを間欠的に流しつつ微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できるのみならず、抵抗率も小さくでき、また、クラックの発生も抑制でき、更には、膜の異常成長が抑制されたTiN膜とすることが可能となる。また、ここではプラズマ窒化の工程（期間T9）ではNH₃、ガスを流していないので、N₂、バージガスによりプラズマ窒化が行われる。このプラズマ窒化の工程の直後に、NH₃、ガスを排除するN₂、バージ工程を行うことなく直ちにデポ工程（期間T2）を行うことができ、その分、スループットを向上させることができる。また、ここで1サイクルの時間は5～60秒程度である。

【0050】以上の各実施例にあっては、還元力の強い窒素含有還元ガスとしてMMHを用いたが、これに限定されず、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の他のガスをを用いてもよい。また、ここでは金属窒化膜としてTiN膜を成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、WN膜、Ta₂N膜等の他の金属窒化膜を成膜する場合にも本発明方法を適用することができる。また、本実施例では、被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、LCD基板、ガラス基板等を処理する場合にも本発明を適用できるのは勿論である。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。本発明によれば、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制された、しかも膜の異常成長もない金属窒化膜を堆積させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る成膜方法を実施する処理装置を示す断面構成図である。

【図2】本発明方法の第1実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図3】ガス供給のサイクル数とTiN膜の抵抗率との関係を示すグラフである。

【図4】ウエハ温度とTiN膜中の塩素濃度との関係を示すグラフである。

【図5】ガス供給のサイクル数とTiN膜の応力との関係を示すグラフである。

【図6】TiN膜の断面を写した走査顕微鏡による図面代用写真である。

【図7】第1実施例の第1の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図8】第1実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。

【図9】本発明の第2実施例の各種ガスの供給のタイミ

ングを示す図である。

【図10】第2実施例の第1の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図11】第2実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。

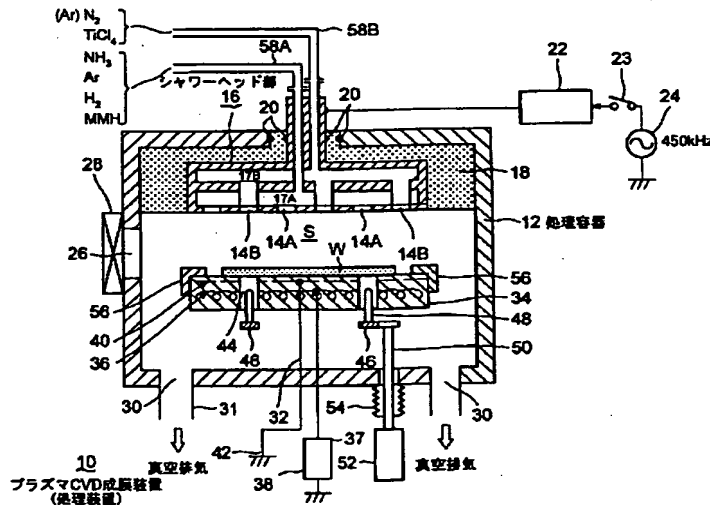
【図12】本発明の第3実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

【図13】第3実施例の第1の変形例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

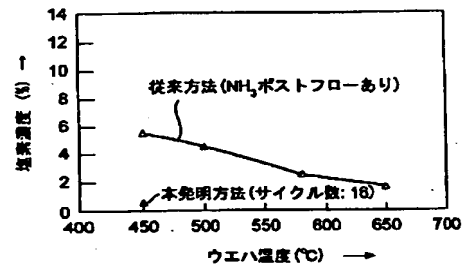
【図14】第3実施例の第2の変形例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。

- 18
- * 【図15】本発明の第4実施例の各種ガスの供給のタイミングを示す図である。
- 【図16】本発明の第5実施例の各種ガスの供給のタイミング及びプラズマを立てるタイミングを示す図である。
- 【符号の説明】
- 10 プラズマCVD成膜装置（処理装置）
 - 12 処理容器
 - 16 シャワーヘッド部（上部電極）
 - 24 高周波電源
 - 34 載置台（下部電極）
 - 36 加熱ヒータ
 - W 半導体ウエハ（被処理体）

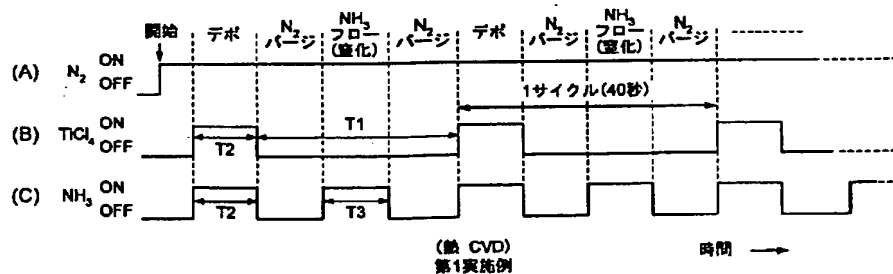
【図1】



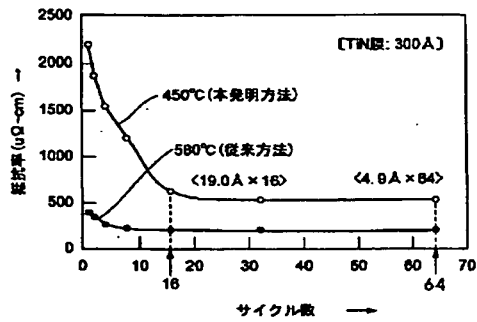
【図4】



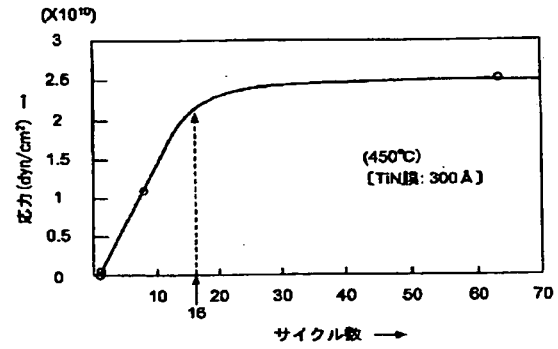
【図2】



【図3】



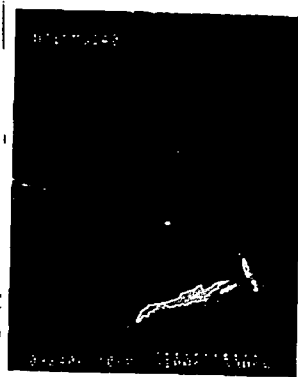
【図5】



【図6】

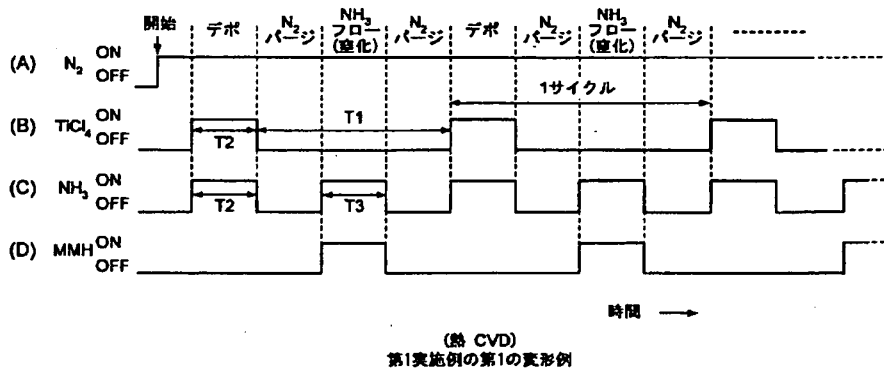


従来方法 (600°C)
(A)

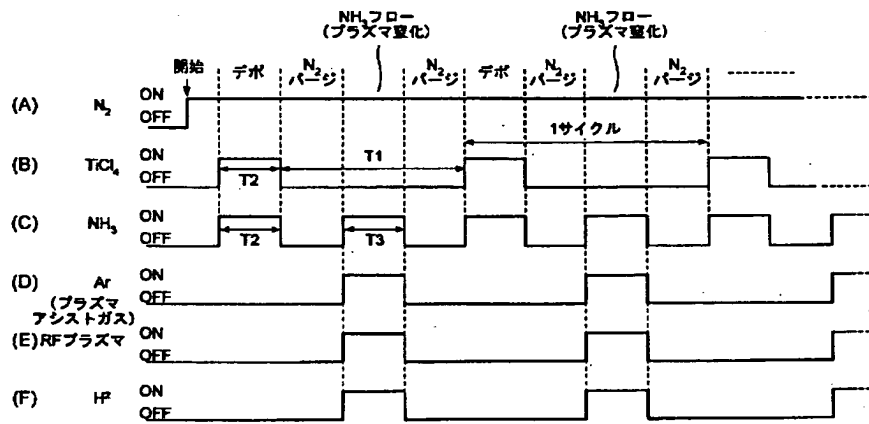


本発明方法 (450°C: 40サイクル)
(B)

【図7】

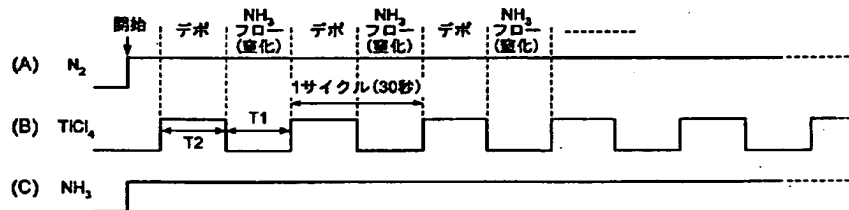


【図8】



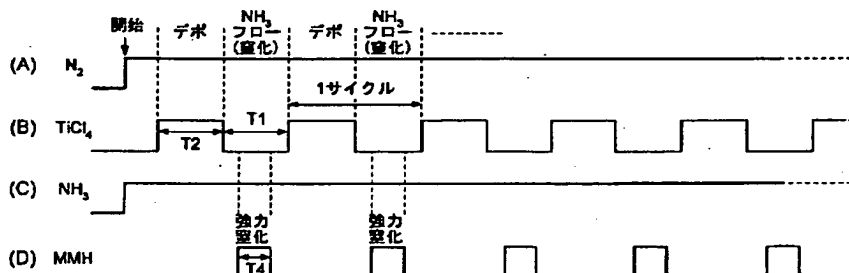
(プラズマ CVD)
第1実施例の第2の変形例

【図9】



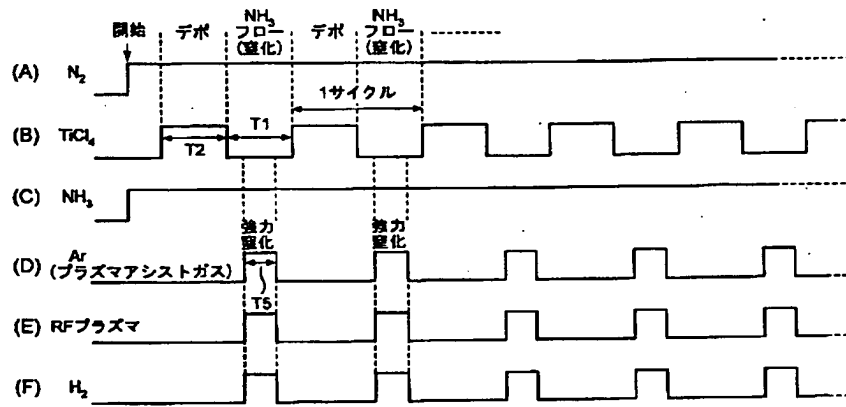
(熱 CVD)
第2実施例

【図10】



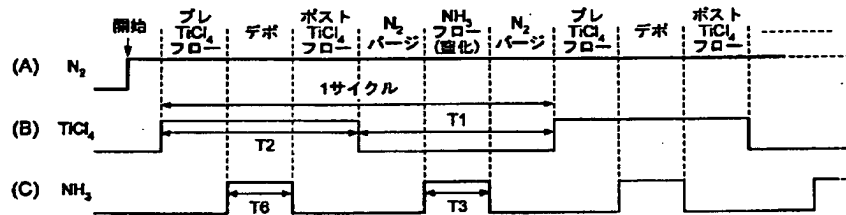
(熱 CVD)
第2実施例の第1の変形例

【図11】



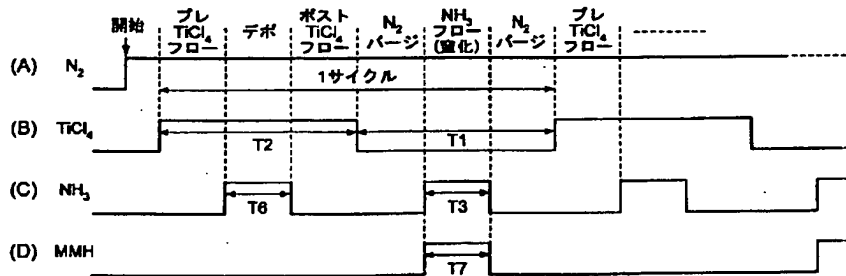
(プラズマ CVD)
第2実施例の第2の実形例

【図12】



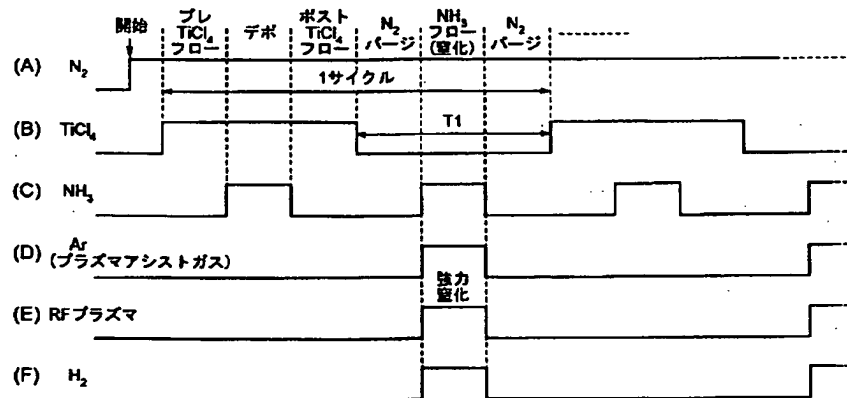
(熱 CVD)
第3実施例

【図13】



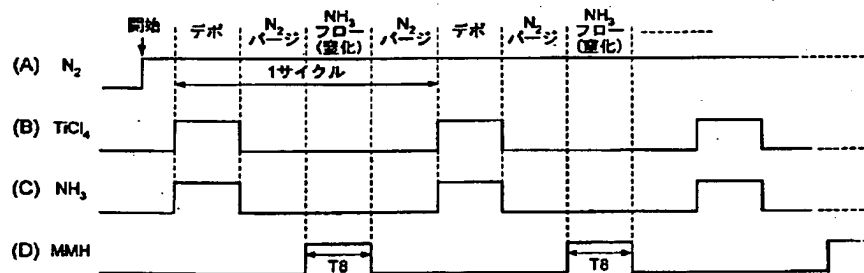
(熱 CVD)
第3実施例の第1の実形例

【図14】



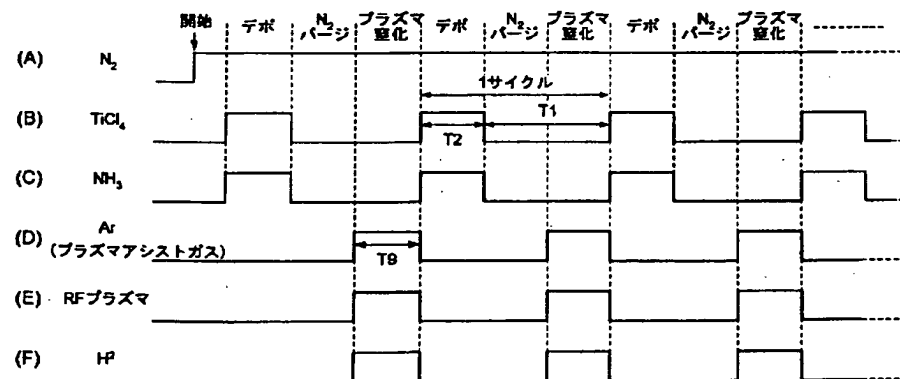
(プラズマ CVD)
第3実施例の第2の変形例

【図15】



(熱 CVD)
第4実施例

【図16】



(プラズマ CVD)
第5実施例